Ueber Beziehungen zwischen Konstitution und Indikatoreigenschaften von Azofarbstoffen.

Inaugural-Dissertation

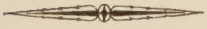
zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von
Otto Peter
aus Cölbe bei Marburg



Marburg a. d. L. 1927

Berichterstatter:

Prof. Dr. A. Thiel.

Von der Fakultät angenommen am 11. November 1926.

Tag der mündlichen Prüfung 24. November 1926.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen
Eltern gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556027_0023

1. Einleitung.

Die systematische Indikatorenkunde sucht über die rein subjektive Bewertung des Farbumschlages hinweg zu genauen, zahlenmäßig belegten Vorstellungen vom Wesen der acidimetrischen Indikatoren zu gelangen. Durch ein genügend genaues Verfahren der Absorptionsmessung, das weiter unten noch näher zu schildern ist, werden folgende für die Indikatoren charakteristische Konstanten festgelegt:

1. Die Lage der Absorptionsmaxima der Grenzformen, im Falle der hier besonders behandelten Farbstoffe also der „gelben" (alkalischen) und der „roten" (sauren) Grenzform.
2. Die Höhe der molaren Extinktionen an eben diesen Maxima (ε für molare Indikatorlösung) als Ausdruck der „Farbtüchtigkeit" beider Grenzformen.
3. Die Halbwertstufe, d. h. diejenige Stufe, in der ein Indikator zur Hälfte umgeschlagen ist oder je 50% der beiden Grenzformen enthält.
4. Nachweis eines etwaigen mehrfachen Umschlages und des Auftretens anomaler Isobathmen.

Der Lösungsmitteleinfluß und der sogenannte „Salzfehler" sind in vorliegender Arbeit unberücksichtigt geblieben. Wegen weiterer Grundlagen, die die Methodik betreffen, sei auf die Arbeiten von A. Dassler[1]) und die Monographie von Thiel, Dassler und Wülfken[2]) verwiesen. Die Abhängigkeit der Indikatoreigenschaften, umschrieben durch die

[1]) A. Dassler, Marburger Dissert. 1923.

[2]) A. Thiel, A. Dassler u. F. Wülfken: Ueber Azoindikatoren vom Typus des Methylgelb, Methylorange und Methylrot. Berlin, Gebr. Borntträger 1924.

oben gegebenen vier Punkte, von der Konstitution ist eine Hauptaufgabe der Indikatorenkunde, als deren Ziel die rationelle Synthese eines Indikators mit beliebig gewünschten Eigenschaften zu gelten hat. In vorliegender Arbeit ist der Versuch gemacht worden, gesetzmäßige Beziehungen zwischen Konstitution und optischen Eigenschaften einiger Azoindikatoren festzustellen. Zu diesem Zweck wurde die optische Untersuchung auf eine Reihe von Azofarbstoffen ausgedehnt, die von Dassler und Wülfken noch nicht untersucht waren. Insbesondere wurden durch Einbeziehung der Isomeren die Versuchsreihen systematisch ergänzt. Auf diese Weise konnten zusammenhängende Aussagen über optisches Verhalten in Abhängigkeit von der Konstitution gemacht werden.

2. Das Versuchsmaterial.

Im Folgenden gebe ich einen kurzen Überblick des untersuchten Materials. Alle Verbindungen leiten sich vom Amidoazobenzol ab und sind, was ihre Elektrolytnatur angeht, Ampholyte. Der größte Teil der untersuchten Stoffe war noch nicht dargestellt worden. Einige Präparate wurden mir durch freundliche Vermittlung von Herrn Prof. Thiel von den Höchster Farbwerken und der Badischen Anilin- und Sodafabrik in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Die bei der nachfolgenden kurzen Charakterisierung der Verbindungen angegebenen Schmelz- oder Zersetzungspunkte sind korrigierte Werte. Alle Präparate wurden vor der Wägung sorgsam im Vakuum (1—2 mm Hg) bei etwa 50—60° getrocknet, um so auch die letzten Spuren Kristallwasser oder anhaftender Feuchtigkeit sicher zu entfernen.

1. p-Aethylrot.

Dieser Indikator wurde nach einem von Rupp und Loose angegebenen Verfahren durch Kuppeln von diazotierter p-Amidobenzoesäure in alkoholisch salzsaurer Lösung mit Diäthylanilin dargestellt. Nach einmaligem Umkristallisieren bildet der Farbstoff schöne, dunkelrote Kriställchen, die beim weiteren Umkristallisieren ein hochrot gefärbtes kristallinisches Pulver ergeben. Der Zersetzungspunkt des dunkelroten Präparates wurde bei 238° gefunden. Für das hellrote Pulver ergab sich beim gleichen Tempo des Erhitzens (40° in der Minute) ebenfalls 238°. Bei der optischen Prüfung auf Reinheit stellte sich heraus, daß die dunkelroten Kristalle noch nicht vollkommen rein waren; erst

die 3. und 4. Kristallisation zeigen Konstanz der Extinktionen, wie folgende Zusammenstellung ergibt.

Angewandt m/100000 Indikatorlösung in n/10 HCl

	II.	III.	IV. Krist.
λ=546 mμ ; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$:	0,166	0,180	0,180

Die Resultate einer Verbrennung zeigen ebenfalls, daß der Körper genügend rein ist.

C gef. 68,20%	H gef. 6,60%
C ber. 68,56%	H ber. 6,44%

2. m-Aethylrot.

Diese Verbindung konnte leicht und in guter Ausbeute nach dem gewöhnlichen Kuppelungsverfahren erhalten werden. Die diazotierte m-Amidobenzoesäure wurde mit Diäthylanilin, das sorgfältig gereinigt war, versetzt. Nach Zugeben von Natriumacetat fällt ein gelber Niederschlag, der sich nach längerem Stehen orange färbt. Das zweimal aus Alkohol umkristallisierte Präparat bildet schöne orangefarbene Blättchen, die ziemlich scharf bei 187,0° schmelzen. Die optische Prüfung auf Reinheit zeigte, daß der Körper bereits nach zweimaligem Umkristallisieren rein war.

Angewandt m/100000 Indikatorlösung in n/10 HCl

	II.	III. Krist.
λ=546 mμ ; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$:	0,0595	0,060
λ=535 mμ ; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$:	0,079	0,079

Eine Verbrennung ergab folgendes Resultat:

C gef. 68,44%	H gef. 6,41%
C ber. 68,56%	H ber. 6,44%

3. m-Methylorange.

Der Farbstoff wurde nach dem gewöhnlichen Verfahren für die isomere p-Verbindung aus Metanilsäure und Dimethylanilin dargestellt. Als Wägungsform diente die freie Säure, die sich aus Alkohol in violettglänzenden Nadeln erhalten läßt. Auf Reinheit des Präparates wurde auf optischem Wege geprüft.

Angewandt m/100000 Indikatorlösung in n/10 HCl:

		IV.	V. Krist.
λ=535 mμ ;	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$:	0,310	0,312
λ=546 mμ ;	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$:	0,205	0,205

4. m-Methylrot.

Diese Verbindung ist bereits von Griess[1]) dargestellt worden durch Kuppeln von Dimethylanilin mit diazotierter m-Amidobenzoesäure. In reinem Zustande bildet der Farbstoff gelblichrote Kriställchen vom Schmelzpunkt 210°. Die Reinigung geschah durch wiederholtes Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol. Die 3. und 4. Kristallisation erwiesen sich in ihren Extinktionen innerhalb der Meßfehlergrenzen als konstant.

Angewandt m/100000 Indikatorlösung in n/10 HCl

		IV.	V. Krist.
λ=546 mμ :	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$:	0,224	0,226

Verbrennung:

C gef. 66,83%	H gef. 5,95%
C ber. 66,90%	H ber. 5,62%

5. m-Aethylorange.

Die Kuppelung von diazotierter Metanilsäure mit Diäthylanilin erfolgt sofort, wie man an der auftretenden intensiven Farbe des Kuppelungsgemisches erkennt. Wird das Gemisch mit Lauge vorsichtig neutralisiert, so fällt der Farbstoff in kleinen Kristallen aus. Durch Umkristallisieren aus reinem Alkohol erhält man die Verbindung in schönen violetten Kriställchen mit dem etwas unscharfen Schmelzpunkt bei 212°. Bereits nach einmaligem Umkristallisieren war der Körper praktisch rein, wie die Prüfung auf optische Konstanz zeigt:

m/100000 Indikatorlösung in n/10 HCl:

		I.	II. Krist.
λ=527 mμ ;	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$:	0,093	0,093
λ=535 mμ ;	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$:	0,084	0,0835

[1]) B. **10**, 527 (1877).

6. o-Aethylorange.

o-Sulfanilsäure wird in salzsaurer Lösung diazotiert, wobei das anfangs ausgeschiedene salzssaure Salz der o-Sulfanilsäure sich wieder löst. Nach Zugeben von Diäthylanilin färbt sich die Lösung langsam dunkel. Beim Zugeben von Natriumacetat fällt der Amidoazokörper aus. Die freie Säure erhält man durch Umkristallisieren aus Alkohol in Form dunkelgrüner, fast schwarzer Kriställchen. Optische Prüfung auf Reinheit:

m/100000 Indikatorlösung in n/10 HCl

			I.	II. Krist.
λ=510 mμ	;	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	0,103	0,103
λ=527 mμ	;	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	0,090	0,089

7. Metanilgelb.

(Monophenyl-p-amidoazobenzol-m'-sulfosäure).

Es lag ein Präparat von Grübler vor in Form des Natriumsalzes. Nach einmaligem Umkristallisieren des Natriumsalzes aus Wasser zeigte eine m/10000 Lösung desselben weiterhin keine Änderung der Extinktion mehr, wie folgende Zahlen zeigen:

			I.	II. Krist.
(Wellenlänge nicht genau bestimmt)	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	:	0,395	0,392
	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	:	0,151	0,151

8. Orthanilgelb.

(Monophenyl-p-amidoazobenzol-o'-sulfosäure).

Man erhält die Verbindung durch Kuppeln von Diphenylamin, gelöst in Alkohol, mit diazotierter o-Sulfanilsäure in alkoholischer salzsaurer Lösung. Das Kuppelungsgemisch wird zur Vollendung der Reaktion noch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Der entstandene Farbstoff wird mit Wasser gefällt. Hierbei fällt etwa unverbrauchtes Diphenylamin mit aus. Die Reinigung geschieht auch hier durch Umkristallisieren aus Alkohol, in dem das Diphenylamin gut löslich ist. Für die optische Untersuchung

wurde ein dreimal umkristallisiertes Präparat verwandt. Eine besondere Prüfung auf Reinheit unterblieb in diesem Falle wegen zu geringer Menge des vorhandenen Materials; doch ist nach den in anderen Fällen gemachten Erfahrungen mit Sicherheit ein hoher Reinheitsgrad anzunehmen.

9. p-Amidoazobenzol-o'-carbonsäure.

Die von den Höchster Farbwerken zur Verfügung gestellte freie Carbonsäure war noch erheblich verunreinigt. Sie wurde in ihr Natriumsalz überführt und einigemal aus Wasser umkristallisiert. Aus der konzentrierten Lösung des so gereinigten Natriumsalzes wurde mit Essigsäure die freie Carbonsäure gefällt. Diese konnte aus Alkohol umkristallisiert werden. Die 3. Kristallisation wurde zur optischen Untersuchung verwandt.

10. p-Amidoazobenzol-m'-carbonsäure.

Diese Verbindung wurde ebenfalls von den Höchster Farbwerken bezogen. Das Natriumsalz dieser Säure wurde aus Wasser bis zur optischen Konstanz umkristallisiert.

Angewandt m 100000 Indikatorlösung in n/10 HCl:

		$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	III.	IV. Krist.
$\lambda = 502$ mμ	;		0,0606	0,0605
$\lambda = 492$ mμ	;	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	0,0675	0,067

Nach Löb[1]) sollte diese Verbindung auch durch Elektrolyse eines Gemenges von p-Nitroanilin und m-Nitrobenzoesäure in Gegenwart von Alkali erhalten werden. Bei der Elektrolyse eines Gemenges von je 1/20 Mol p-Nitroanilin, in Alkohol gelöst, und m-Nitrobenzoesäure, gelöst in überschüssigem Alkali, erhielt ich keine Spur des gesuchten Körpers. Elektrolysiert wurde mit einer Stromdichte von 4 Amp. 100 cm² bis zur auftretenden lebhaften Wasserstoffentwicklung. Es wurde eine Bleianode und eine Nickelkathode verwandt. m-Azobenzoesäure war in grösseren Mengen entstanden, daneben etwas p-Phenylendiamin.

[1]) B. **31**, 2304 (1899).

11. p-Amidoazobenzol-p'-carbonsäure.

Nach einem von den Höchster Farbwerken gegebenen Verfahren wird diazotierte p-Amidobenzoesäure mit der Formaldehydbisulfitverbindung des Anilins $\bigcirc$-NH-CH_2-SO_3Na gekuppelt. Mittels Natronlauge wird der Formaldehydbisulfitrest abgespalten. Die Reinigung geschah über das Natriumsalz. Auf Reinheit geprüft wurde auf optischem Wege.

Angewandt m 100000 Indikatorlösung in n/10 HCl:

		$\varepsilon \cdot 10^{-5}$		II.	III. Krist.
λ=492 mμ	;		:	0,186	0,187
		$\varepsilon \cdot 10^{-5}$			
λ = 502 mμ	;		:	0,179	0,178

12. p-Amidoazobenzol-m'-sulfosäure.

Untersucht wurde ein Präparat der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Durch Umkristallisieren aus Wasser lässt sich das Natriumsalz der Säure reinigen. Das Abwägen des getrockneten Natriumsalzes hat im geschlossenen Gefäss zu geschehen, da das mit 4 Molen Wasser kristallisierende Salz infolge Wasseraufnahme aus der Luft ständig schwerer wird. Die Reinheit des Präparates geht aus einer optischen Prüfung hervor.

Angewandt m 100000 Indikatorlösung in n 100 NaOH:

		$\varepsilon \cdot 10^{-5}$		II.	III.
λ=405 mμ	;		:	0,184	0,184
		$\varepsilon \cdot 10^{-5}$			
λ=436 mμ	;		:	0,1285	0,127

Versuche, die isomere o-Verbindung dieses Körpers nach dem bei der p-Amidoazobenzol-p'-carbonsäure angewandten Verfahren herzustellen, schlugen fehl. Zunächst ist die Kuppelungsfähigkeit der o'-Sulfosäure derart herabgesetzt, dass erst bei tagelangem Stehen des Gemisches sich etwas Farbstoff ausscheidet. Die so gewonnenen geringen Mengen liessen sich ferner nicht so weit reinigen, wie für eine optische Untersuchung nötig war.

13. o-Propylrot.

Dieser Farbstoff entsteht durch Kuppeln von diazotierter o-Amidobenzoesäure mit Dipropylanilin. Auch hier erfolgt

die Kuppelung verhältnismässig langsam. Erst nach mehrstündigem Stehen des Gemisches scheiden sich geringe Mengen des Farbstoffes ab. Aus reinem Alkohol umkristallisiert, bildet er dunkelpurpurrote Kristalle. Wegen zu geringer Ausbeute musste auf eine Reinheitsprüfung verzichtet werden. Für die optische Untersuchung ist ein zweimal aus Alkohol umkristallisiertes Produkt verwandt worden.

3. Meßmethoden.

a) Bevor näher auf die einzelnen Ergebnisse der Messungen eingegangen wird, seien einige Worte über das Messverfahren gesagt. Für die Ermittelung des molaren Extinktionskoeffizienten, definiert als das Reziproke derjenigen Schichtdicke einer molaren Lösung, welche die Lichtintensität auf 1/10 ihrer Eintrittsstärke schwächt, diente das König-Martens'sche Spektralphotometer. Alles Nähere über Handhabung, Einstellung und Messfehler ist in den Dissertationen von A. Dassler und von F. Wülfken[1]) niederlegt. Hier sei nur so viel bemerkt, dass die von Grünbaum[2]) angegebene Genauigkeit von 1% sich in dem Spektralgebiet von 500-600 mμ durchaus erreichen lässt, was zahlreiche Nachprüfungen immer wieder zeigten. Mit etwas größeren Fehlern (bis etwa 4%) sind die Messungen im Spektralbereich von 437-472 mμ und mit Hilfe der Hg-Linie 404,7 mμ behaftet. Es liegt dies an der zu geringen Intensität der verwandten Lichtquellen in den angegebenen Spektralbereichen. Als kontinuierliche Lichtquelle wurde bei den ersten Messungen Nernst-Licht verwandt. Der äusserste Punkt, bei dem man mit Hilfe dieser Lichtquelle noch messen konnte, lag bei 470 mμ. Später wurde der Nernst-Stift durch eine kleine 50-kerzige Glühlampe (8 Volt) ersetzt. Diese gestattete auch bei den Wellenlängen 455-460 mμ ohne Ueberanstrengung des Auges zu messen. Durch einen kleinen in die Beleuchtungsapparatur eingebauten Schalter konnte die Lampe zur Erreichung einer höheren Intensität für die Dauer einer Ablesung überlastet werden.

[1]) A. Dassler, F. Wülfken, Marburger Dissertationen 1923.
[2]) Grünbaum, Berliner Dissertation 1902.

Meist wurden nur die frühen Morgenstunden zum Messen benutzt, da sich herausgestellt hatte, dass das ausgeruhte Auge für Helligkeitsdifferenzen bedeutend empfindlicher ist. Die Aufnahme einer Absorptionskurve dauerte etwa 2 Stunden. Da in diesem Zeitraum durch Ermüdung des Auges immerhin Fehler entstehen können, so wurde jede Kurve nach einigen Stunden oder einem Tage nochmals nachgemessen. Bei diesen Kontrollmessungen wurde immer am anderen Ende des Spektrums begonnen. Waren also bei der ersten Messung die Extinktionen im Blau zuerst bestimmt worden, so wurde bei der Kontrollmessung im roten Gebiet zuerst gemessen. Im allgemeinen hatte sich gezeigt, dass das Auge sich eher an ein etwas dunkleres Feld gewöhnt, als es ein überleuchtetes Feld ohne Verminderung der Empfindlichkeit verträgt. Aus diesem Grunde sind allgemein etwas kleinere Spaltweiten angewandt worden, als von Dassler und Wülfken angegeben werden, zumal da die später verwandte Glühlampe durch den ganzen Spektralbereich eine höhere Intensität hergab, als das früher benutzte Nernst-Licht. Im Hinblick auf die grössere Reinheit des ausgeblendeten Lichtes war eine Verringerung der Spaltbreiten ja nur erwünscht. Die spektrale Unreinheit betrug bei meinen Messungen im Violetten 3 mμ, im Blauen und Grünen 4-5 mμ und im Gelben und Roten 6-7 mμ. Zur Bestimmung einer Kurve wurden durchschnittlich 10—12 Punkte aufgenommen. Besonders wichtige Teile der Kurve, etwa die Maxima, konnten durch Vermehrung der gemessenen Punkte sehr genau festgelegt werden.

Bei der Untersuchung eines Indikators wurde wie folgt verfahren: Nachdem das Präparat gereinigt war, wurde eine m/1000 Stammlösung seines Natriumsalzes angesetzt. Von dieser Lösung wurden 5 ccm in die betreffende zu untersuchende Stufenlösung gegeben, dann diese zunächst doppelt stark angesetzte Lösung auf 500 ccm aufgefüllt. Man erhält so eine Lösung, die in Bezug auf den Indikator 1/100000 molar ist. Die Fehler beim Verdünnen bleiben innerhalb der Messfehler der optischen Methode. Da die meist verwandten Ci-

tratstufen nach Sörensen[1]) sich mit der Zeit trübten, mussten für jede Messung neue Puffergemische angesetzt werden. Mit Hilfe von Potentialmessungen wurden sie auf ihre $H^{\cdot}$-Konzentration hin ständig überprüft, wobei aber niemals erhebliche Abweichungen gegenüber den von Sörensen angegebenen Werten auftraten.

Die Untersuchung im Umschlagsgebiet machte bei einigen Indikatoren Schwierigkeiten insofern, als sie in den Stufengebieten 2 — 6 erheblich schwerlöslich waren. Hierzu gehören besonders die Carbonsäurederivate, während die Sulfosäuren auch im Umschlagsintervall noch genügend löslich sind. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Die Lösung mit dem zum Teil ausgefallenen Indikator wurde unter häufigem Umschütteln 24 Stunden stehen lassen und dann durch ein gehärtetes Filter gegeben, das den ausgeschiedenen Farbstoff quantitativ zurückhielt. Die durchlaufende klare Lösung wurde optisch gemessen. Der auf dem Filter verbleibende Farbstoff konnte mit Natronlauge in Lösung gebracht werden. Für diese Lösung wurde der Extinktionskoeffizient bei einer im gut messbaren Gebiet liegenden Wellenlänge (meist der Hg-Linie 436) bestimmt. Aus dem Verhältnis des so gefundenen ε-Wertes zum Extinktionskoeffizienten der m/100000 Lösung der gelben Grenzform konnte der Anteil des ausgefallenen Farbstoffes in Prozenten errechnet werden. Der Rest musste in Lösung geblieben sein. Die Extinktionskoeffizienten der gemessenen Kurve waren also im ganzen gemessenen Bereich um den Prozentsatz des ausgefallenen Anteils zu erhöhen.

Auf diese Weise sind die Zwischenkurven der Carbonsäuren ermittelt worden. Vorausgesetzt für die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist natürlich die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes. Eine ganze Reihe Messungen von Dassler und gelegentliche Prüfungen im Laufe dieser Arbeit haben immer wieder Bestätigungen ergeben, so daß an einer allgemeinen Gültigkeit dieses Gesetzes für die untersuchten

[1]) Sörensen: „Etudes Enzymatiques" in „Comptes Rendus du Laboratoire de Carlsberg."

Farblösungen wohl nicht gezweifelt werden kann. Dass die ganzen Messergebnisse durch diese indirekte Bestimmung etwas an Genauigkeit einbüssen, ist selbstverständlich; doch halten sich auch hier die unvermeidlichen Versuchsfehler innerhalb 2—3%.

b) Die Ermittelung des Absorptionskoeffizienten im Ultraviolett geschah auf photoelektrischem Wege mit Hilfe einer Einzellenanordnung nach v. Halban[1]). Ueber den optischen Teil dieser Apparatur berichtet Vogt[2]) eingehend in seiner Dissertation. Die Beschreibung des elektrischen Teiles findet sich in der Dissertation von Jungfer[3]). Die ganze Apparatur wurde von Herrn Horn und mir neu aufgebaut. Die spektrale Reinheit des ausgeblendeten Lichtes wurde durch Vorschalten eines Vorzerlegers erheblich verbessert. Eine Zylinderlinse aus Quarz drängte das Lichtbündel einer Quecksilberlampe zu einem schmalen Streifen auf dem Eintrittsspalt zusammen, wodurch eine höhere Intensität des durchgehenden Lichtes erzielt wurde.

Um das vorhandene Zellenmaterial auf Proportionalität von auffallender Lichtintensität und Photostrom prüfen zu können, wurde in den Strahlengang vor den Vorzerleger ein rotierender Sektor eingeschaltet. Der Antrieb der Sektorscheibe geschah durch einen kleinen Elektromotor. Die Einstellung der Schlitzbreiten an der Sektorscheibe blieb während des Betriebes vollkommen konstant.

Für die Messung von Extinktionskoeffizienten wurden nur Zellen benutzt, die Proportionalität von Lichtintensität und Photostrom ergeben hatten. Da die bei früheren Messungen verwandten Baly'schen Tröge einen etwaigen Lichtverlust durch Reflexion an den Wänden des verhältnismässig engen Rohres nicht völlig ausschlossen, wurden sie durch weite Absorptionsröhren (lichte Weite 2,5 cm) ersetzt, die mittels Stirnplatten aus Quarz beiderseits abgeschlossen waren.

[1]) v. Halban, Ph. Ch. **96,** 214 (1920); **100,** 208 (1912).
[2]) Marburger Dissertation 1924.
[3]) Marburger Dissertation 1923.

Die angegebenen ε-Werte sind stets das Mittel aus drei aufeinander folgenden Messungen. Die so gefundenen Mittelwerte beanspruchen eine Genauigkeit von 3—4 Promille, die für unsere Zwecke mehr als ausreicht. Gemessen wurde bei den stärkeren Hg-Linien: λ= 366, 334, 313, 303, 281, 254 mμ. Zur Messung von beliebigen Zwischenpunkten, die aus der Eichkurve ermittelt werden konnten, ist eine Gehlhoff-Lampe (8 Volt, 13 Amp.) benutzt worden. Die Intensität dieser Lampe gestattete jedoch nicht weiter als bis herab zu 350 mμ zu messen.

4. Ergebnisse der Messungen.

Allgemeines.

Die im Folgenden abgehandelten Indikatoren gehorchen annähernd dem Ostwald'schen Gesetze für einwertige Indikatoren, abgesehen von den o'-Carbonsäuren, bei denen der zweite Umschlag im stark sauren Gebiet Komplikationen hervorruft. Der Grad des Umschlages lässt sich also aus dem jeweiligen Prozentgehalt an gelber und roter Form ermitteln. Nennen wir den Umschlagsgrad α, so ergibt sich

$$\alpha = \frac{\varepsilon x - \varepsilon g}{\varepsilon r - \varepsilon g}$$

Es bedeutet εr Extinktionskoeffizient der rein roten, εg Extinktionskoeffizient der rein gelben Form, εx ist die Extinktion einer Lösung im Umschlagsintervall. Schneiden sich die beiden Grenzkurven $\varepsilon r \varepsilon g$, was bei den untersuchten Indikatoren immer der Fall ist, so gilt für den Schnittpunkt $\varepsilon r = \varepsilon g$. Der Nenner des obigen Bruches wird $= 0$ und damit sein Wert gleich unendlich. Da nun das Umschlagsverhältnis, d. h. der Prozentgehalt an gelber und roter Form, im ganzen Spektralgebiet natürlich konstant sein muß, so kann unmöglich am Schnittpunkt der beiden Grenzkurven α den Wert unendlich annehmen. An dieser Stelle muß daher auch $\varepsilon x - \varepsilon g = 0$ und mithin $\varepsilon x = \varepsilon g$ sein, d. h. α wird für die betreffende Stelle nicht unendlich, sondern unbestimmt. Für den Schnittpunkt gilt also $\varepsilon g = \varepsilon r = \varepsilon x$. Mit anderen Worten: alle Isobathmen eines Indikatordiagrammes schneiden sich in einem Punkte. Dieser Punkt heißt der isosbestische Punkt.

Um das Umschlagsverhältnis einer gemessenen Zwischenkurve zu bestimmen, wurde aus zwei Werten der Kurve möglichst in nicht zu großer Nähe des isosbestischen Punktes

der Gehalt an gelber und roter Form festgestellt. Mit einem ev. Mittelwert aus beiden Zahlen wurde dann die ganze Kurve durchgerechnet. Diese Werte finden sich in den Tabellen unter „berechnet für x% rot, 100-x% gelb„. Die Übereinstimmung der so berechneten Werte mit den gefundenen geht im allgemeinen bis auf 2%.

Die Konstanz des Verhältnisses $\varepsilon x - \varepsilon g \,/\, \varepsilon r - \varepsilon g$ ist in größerer Entfernung vom isosbestischen Punkte gut, in der Nähe dieses Punktes trotz genügender Übereinstimmung des berechneten ε-Wertes mit dem gefundenen oft sehr schlecht, da hier selbst ein Fehler von 1% durch die Kleinheit der Differenz $\varepsilon r - \varepsilon g$ sich viel erheblicher auswirkt.

Die Halbwertstufe wurde aus folgender Beziehung ermittelt.

$$\text{Es ist: } \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{10^{-pH_{1/2}}}{10^{-pH}} \text{ oder : } \log \frac{\alpha}{1-\alpha} = pH - pH_{1/2}$$

pH bedeutet die Stufe der untersuchten Lösung. Die Halbwertstufen sind bis auf zwei Stellen hinterm Komma angegeben; doch kann die zweite Stelle um einige Einheiten falsch sein. Nach Möglichkeit wurden die Konstanten aus Isobathmen nahe der Umschlagsmitte berechnet, da Kurven nahe dem Umschlagsende oft ungenaue Werte liefern. Die Temperatur, bei der die meisten Messungen ausgeführt wurden, betrug $20^0 + 3^0$.

Spezieller Teil.

p-Aethylrot.

Während das o-Aethylrot, das von Dassler untersucht wurde, noch so weit löslich ist, daß seine spektralphotometrische Untersuchung weiter keine Schwierigkeiten bietet, ist das p-Isomere derart schwer löslich, daß selbst in Stufe 2 der Indikator aus 1 100000 molarer Lösung zum größten Teil ausfällt. In Stufe 5 ist die Schwerlöslichkeit so groß, daß, wenn man vom ungelösten Anteil abfiltriert, eine Lösung

hinterbleibt, die kaum noch gefärbt erscheint. Selbst bei Anwendung von Schichtdicken bis zu 25 cm war es nicht möglich, die Extinktion mit annehmbarer Genauigkeit zu ermitteln. Die Bestimmung der Halbwertstufe dieses Indikators mußte aus diesem Grunde aufgegeben werden. Bild 1 zeigt deshalb nur die reinen Grenzformen des Indikators in n/10 HCl und n/100 Natronlauge. Die Größe der Extinktion der gelben Form überwiegt die der roten Form im Gegensatz zum o-Aethylrot, wo die saure Form die farbtüchtigere ist. Die Lage des roten Maximums ist, falls man die rote Grenzform I von o-Aethylrot in Stufe 4 zum Vergleich heranzieht, stark hypsochromatisch verschoben; gegenüber der zweiten sauren Form in Stufe 1 dagegen nur um wenige mμ in demselben Sinne. Das Maximum der gelben Form des p-Isomeren liegt um 25 mμ weiter nach dem langwelligen Ende hin und ist farbtüchtiger als die gelbe Form des o-Aethylrots (siehe Tabelle 1).

Die optischen Konstanten sind folgende:

$$\lambda_{\text{max. rot}} = 509\ \text{m}\mu\ ;\quad \varepsilon \cdot 10^{-5}_{\text{max. rot}} = 0{,}268$$

$$\lambda_{\text{max. gelb}} = 475\ \text{m}\mu\ ;\quad \varepsilon \cdot 10^{-5}_{\text{max. gelb}} = 0{,}360$$

$$\lambda_i = 500\ \text{m}\mu\ ;\quad \varepsilon_i \cdot 10^{-5} = 0{,}260\ [1])$$

m-Aethylrot.

Der Farbumschlag dieses Indikators erfolgt von gelb nach einem blassen Rot und gleicht hinsichtlich der Farbqualität dem des Methylorange. Die optische Messung, deren Ergebnisse in Tab. 2 und Bild 2 dargestellt sind, ergab eine auffallend geringere Intensität der roten Grenzform. Die Extinktion erreicht im Maximum noch nicht den Wert $0{,}1 \cdot 10^{-5}$, also nur etwa 20% vom Werte des o-Derivates. Es ist hier eine völlige Umkehr der gewöhnlichen Verhältnisse eingetreten, indem die gelbe Form durch ihre Farbtüchtigkeit vollkommen das Kurvenbild beherscht. Die Grenzkurven der

[1]) λ_i u. ε_i geben Wellenlänge und Extinktion an, die für den isosbestischen Punkt gelten (die Koordinaten dieses Punktes im ε-λ-Diagramm).

rein gelben Form zeigt stark unsymmetrischen Verlauf. Der isosbestische Punkt liegt gerade auf dem flachen Maximum der roten Grenzform. Die Löslichkeitsverhältnisse des m-Aethylrots sind etwas günstiger, sodaß hier, wenn auch mit einigen Schwierigkeiten, eine Stufe im Umschlagsintervall gemessen werden konnte. Das Verfahren für solche zum Teil ausgefallenen Lösungen ist oben geschildert worden. Die Werte, die auf diese Weise für Stufe 3 ermittelt wurden, stimmen mit denen für den betreffenden Prozentgehalt an roter und gelber Form errechneten über das ganze untersuchte Spektralgebiet befriedigend überein. Die Kurve geht auch genügend genau durch den isosbestischen Punkt. Als reine Grenzformen wurden die in Stufe 12 und in Stufe 1,04 ermittelten angenommen. In Stufe 3 sind 94,5 % rote Form enthalten. Hieraus errechnet sich die Halbwertstufe zu 4,2. Dadurch, daß Stufe 3 schon nahe am Ende des Umschlagsgebietes liegt, kann die angegebene Konstante mit einem etwas größeren Fehler behaftet sein. Die sonstigen optischen Daten des Indikators sind:

$$\lambda_{\text{max. rot}} = 505\ \text{m}\mu\ ;\quad \varepsilon \cdot 10^{-5}_{\text{max. rot}} = 0{,}099$$

$$\lambda_{\text{max. gelb}} = 472\ \text{m}\mu\ ;\quad \varepsilon \cdot 10^{-5}_{\text{max. gelb}} = 0{,}305$$

$$\lambda_i = 510\ \text{m}\mu\ ;\quad \varepsilon_i \cdot 10^{-5} = 0{,}098$$

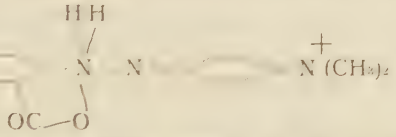
m-Methylrot.

Von den drei Isomeren des Methylrots sind bisher nur das o- und das p-Derivat untersucht worden. o-Methylrot zeigt bekanntlich die Erscheinung des doppelten Umschlages. Nach Thiel ist als Grundlage des zweiten Umschlages der Übergang des Zwitterions in das Ampholytkation anzusehen:

$$(CH_3)_2\overset{+}{N}HR\,COO^- + H^+ \rightleftarrows (CH_3)_2\overset{+}{N}HR\,COOH.$$

Da beiden Formen dieselbe und zwar chinoide Konstitution zukommt, so läßt sich durch diesen Übergang die den zweiten Umschlag begleitende Verschiebung des Maximums im stark sauren Gebiet nach kürzeren Wellen hin nicht

erklären. Es scheint daher die Erklärung nach Thiel, daß die Verschiebung verursacht wird durch eine Ringbildung der COOH-Gruppe mit dem benachbarten Stickstoffatom, vieles für sich zu haben, zumal Ringschlüsse dieser Art allgemein einen hypsochromatischen Effekt hervorrufen. Dem Kation käme demnach folgende Konstitutionsformel zu:



Wenn diese Erklärung zutrifft, so sollte man erwarten, daß Isomere des o-Methylrots mit einer Konstitution, die einer solchen Ringbildung ungünstig ist, die Erscheinung der Verschiebung des Maximums nicht zeigen werden. Tatsächlich konnte Dassler beim p-Methylrot eine Verschiebung des Maximums nach kürzeren Wellen nicht feststellen. Die Schwerlöslichkeit des p-Methylrots gestattete jedoch nicht, einwandfreie Aussagen zu machen. Es erschien daher das Verhalten des m-Methylrots von einigem Interesse. Wie ein Blick auf das Kurvenbild 3 lehrt, ist von einer Verschiebung des Maximums keine Rede mehr. Wenn eine auch nur geringe Verschiebung vorhanden wäre, müßte sie sich in der Lage der Maxima von Stufe 1 und 2 ausdrücken. Die Maxima der beiden Kurven liegen aber genau übereinander.

Was die Farbstärke der roten Form betrifft, so ist auch hier, wie beim m-Äthylrot, eine bedeutende Schwächung eingetreten. Während die Extinktionen der roten Form beim o- und p-Isomeren über 0,500 liegen, erreicht 10^{-5} ε beim m-Derivat noch nicht 0,400. Die Lage des roten Maximums ist sowohl gegen o-Methylrot wie auch gegen p-Methylrot nach kürzeren Wellen verschoben. Da das Maximum der gelben Form gegenüber dem o-Methylrot in das Gebiet längerer Wellen gerückt ist, so liegen die Maxima der beiden Grenzformen des m-Methylrots viel näher zusammen. Der Indikator zeigt infolgedessen einen wenig gegensätzlichen Farbumschlag.

Die in Stufe 12 und Stufe 1 gemessenen Werte kommen den reinen Grenzformen zu. Für die in Stufe 3 gefundenen Werte ergibt sich daraus ein Gehalt an roter Form von 67%. Aus diesem Wert findet man die Halbwertstufe zu 3,28. Das bedeutet also im Vergleich zum o-Derivat eine erhebliche Schwächung der Basennatur (vgl. S. 37).

Charakteristische optische Konstanten:

λ max. rot = 502 mμ ; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ max. rot = 0,390

λ max. gelb = 466 mμ ; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ max. gelb = 0,233

λ_i = 467 mμ ; $\varepsilon_i \cdot 10^{-5}$ = 0,233

m-Methylorange (Bild und Tab. 4).

Rein qualitativ gleicht der Umschlag dieses Indikators dem des gewöhnlichen Methylorange. Beide Grenzformen sind weniger farbtüchtig als die des p-Isomeren, jedoch farbstärker als die Grenzformen des o-Derivates. Die Lage der Maxima hat sich gegenüber dem p-Methylorange nicht geändert. Der eigenartig unsymmetrische Verlauf der Absorptionskurve der roten Form, wie ihn das p-Methylorange zeigt, prägt sich auch beim m-Derivat deutlich aus. Dieser unsymmetrische Verlauf der sauren Grenzkurve kehrt bei allen dimethylierten und diäthylierten Derivaten wieder. Die Isobathmen für Stufe 12 und Stufe 1 entsprechen den reinen Grenzformen. Aus ihren Werten ergibt sich für Stufe 3 ein Gehalt von 73% Rot und 27% Gelb, woraus sich eine Halbwertstufe von 3,4 berechnet. Gegenüber dem p-Helianthin ist also in Bezug auf die Basenstärke des Indikators keine Änderung eingetreten.

Charakteristische optische Konstanten:

λ max. rot = 505 mμ ; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ max. rot = 0,388

λ max. gelb = 466 mμ ; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ max. gelb = 0,250

λ_i = 469 mμ ; $\varepsilon_i \cdot 10^{-5}$ = 0,248

Metanilgelb (Bild und Tab. 5).
(Monophenylamido-azobenzol-m'-sulfosäure).

Das optische Verhalten des Metanilgelbs ist dem des Tropäolin 00, der entsprechenden p-Verbindung, durchaus ähnlich. Das Maximum der roten Form, das durch die Phenylsubstitution eine erhebliche Verstärkung erfahren hat, liegt wie beim Tropäolin 00 bei etwa 530 mμ. Die Farbtüchtigkeit der roten Grenzform, die hier erst in 1 n HCl erreicht wird, ist gegenüber dem p-Derivat etwas geringer geworden. Ebenso ist die Farbtüchtigkeit der gelben Form etwas vermindert und zugleich ihr Maximum um etwa 25 mμ nach dem kurzwelligen Ende hin verschoben. Die Werte, die in Stufe 1,04 gemessen wurden, stimmen für einen Gehalt von 74% an roter Form genügend mit den errechneten überein. Für die Isobathme 2 ergibt sich Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den für einen Rotgehalt von 27% errechneten bis etwa zur Wellenlänge 527 mμ. Von dieser Wellenlänge an liegen alle gemessenen Punkte bedeutend unter den berechneten. Wie eine nähere Untersuchung zeigte, war der Indikator inzwischen zum Teil ausgefallen. Die Lösungen im stark sauren Gebiet sind dagegen stabil, wie eine Prüfung des Beer'schen Gesetzes in 1 n Salzsäure ergab:

	m/100000	m/500000 Ind.-Lösg.
Wellenlänge $\lambda = 535$ mμ ; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$	= 0,638	0,632
$\lambda = 579$ mμ ; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$	= 0,263	0,262

Die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen der optischen Methode überein. Aus dem Verhältnis von rotem und gelbem Anteil in den beiden Zwischenkurven errechnet sich die Halbwertstufe zu 1,52.

Charakteristische optische Konstanten:

λ max. rot = 530 mμ ; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ max. rot = 0,644

λ max. gelb = 436 mμ ; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ max. gelb = 0,255

λ_i = 461 mμ ; $\varepsilon_i \cdot 10^{-5}$ = 0,224

Orthanilgelb (Bild und Tab. 6).
(Monophenylamido-azobenzol-o'-sulfosäure).

Auch dieser Indikator zeigt kein wesentlich verschiedenes Verhalten gegenüber dem p- und m-Isomeren. Beide Grenzformen sind weniger farbtüchtig als beim Metanilgelb. Das rote Maximum hat sich nicht wesentlich verschoben. Das Maximum der gelben Form liegt an der Grenze von sichtbarem Gebiet und U. V. Der Farbumschlag erfolgt von grünlich-gelb zu einem blaustichigen Rot. Wegen der großen Säureunempfindlichkeit ist diese Klasse von Indikatoren für gewöhnliche titrimetrische Zwecke nicht zu brauchen. Aus dem Verhältnis von gelbem und rotem Anteil in Stufe 1,04 berechnet sich unter Zugrundelegung der Isobathmen von Stufe 0,1 und 12 als rote bezw. gelbe Grenzform eine Halbwertstufe von 1,45.

Charakteristische optische Konstanten:

λ max. rot $= 512\ m\mu$; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ max. rot $= 0{,}580$

λ max. gelb $= 410\ m\mu$; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ max. gelb $= 0{,}253$

$\lambda_i = 463\ m\mu$; $\varepsilon_i \cdot 10^{-5} = 0{,}202$

m-Aethylorange (Bild und Tab. 7).

Auch bei diesem Indikator ist, wie bei der entsprechenden Carbonsäure, die gelbe Form die weitaus farbtüchtigere. Gegenüber dem p-Isomeren zeigt sie einen verhältnismäßig geringen Rückgang der Extinktion, während die rote Form ganz erheblich geschwächt ist, bis auf etwa 50% des Betrages beim p-Derivat. Infolge der großen Verschiedenheit in der Farbstärke beider Grenzformen rückt der isosbestische Punkt stark ins langwellige Gebiet. Diese Erscheinung zeigen übrigens alle diäthylierten Verbindungen. Die anomale Isobathme für Stufe 0,1 liegt nur wenig über der Kurve für Stufe 1,04. Das Kurvenbild zeigt in dem deutlichen Abrücken dieser anomalen Isobathme vom isosbestischen Punkt sehr schön, daß sie mit dem eigentlichen Umschlage nichts mehr zu tun hat. Die Isobathme der rein sauren Form zeigt ein

flaches Maximum und schwach unsymmetrischen Verlauf. Die für die Zwischenkurve 4 gefundenen Werte dienten zur Berechnung der Halbwertstufe. Diese hat den Wert 4,23.

Charakteristische optische Konstanten:

λ max. rot $= 505\ m\mu$; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ max. rot $= 0{,}108$

λ max. gelb $= 471\ m\mu$; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ max. gelb $= 0{,}310$

$\lambda_i = 516\ m\mu$; $\varepsilon_i \cdot 10^{-5} = 0{,}103$

o-Aethylorange (Bild und Tab. 8).

Das optische Verhalten dieses Indikators unterscheidet sich nur unwesentlich von dem des vorhergehenden. Die Farbtüchtigkeit beider Grenzformen hat weiter abgenommen, wenn auch nicht in dem Maße, wie beim Übergang von der p-Verbindung zum m-Derivat. Das Maximum der gelben Form ist nach dem kurzwelligen Gebiet verschoben und liegt zwischen 471 und 436 $m\mu$. Der isosbestische Punkt liegt auf dem Maximum der roten Grenzkurve. Aus den Werten für Stufe 4 ergibt sich ein Rotgehalt von 72%, woraus sich die Halbwertstufe zu 4,34 berechnet.

Charakteristische optische Konstanten:

λ max. rot $= 508\ m\mu$; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ max. rot $= 0{,}105$

λ max. gelb $= 462\ m\mu$; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ max. gelb $= 0{,}295$

$\lambda_i = 509\ m\mu$; $\varepsilon_i \cdot 10^{-5} = 0{,}104$

p-Amidoazobenzol-o'-carbonsäure (Bild und Tab. 9).

Der Umschlag dieses Indikators erfolgt von einem sehr grünstichigen Gelb nach Orangerot. Das Maximum der gelben Form liegt im U. V. bei $\lambda = 375\ m\mu$. Auch das Maximum der roten Form ist im Vergleich zur methylierten Verbindung, dem o-Methylrot, nach kürzeren Wellen verschoben. Als in der Amidogruppe nicht alkylierter Stammkörper des Methylrots besitzt dieser Stoff in beiden Grenzfarben geringere Extinktion. Interessant ist diese Verbindung deshalb, weil sie einen doppelten Umschlag zeigt, wie ja

auch nach der oben erwähnten Theorie zu erwarten war. Beim Übergange von Stufe 3 zu Stufe 1,04 zeigt sich eine deutliche Verschiebung des Maximums nach kürzeren Wellen. Die Verschiebung beträgt etwa 8 — 9 mμ; ihr parallel geht eine Erhöhung der Farbtüchtigkeit im stärker sauren Gebiet. Das „o-Stammrot," wie man die Verbindung nennen könnte, zeigt also in Bezug auf die Farbstärke der zweiten roten Form gerade umgekehrtes Verhalten wie das o-Methylrot. Wegen der Schwerlöslichkeit der Stammverbindung im Umschlagsgebiet mußten auch hier die Lösungen in den Zwischenstufen filtriert und die Kurven nach dem oben gegebenen Verfahren konstruiert werden. Nimmt man die in Stufe 3 gemessenen Werte als die der rein roten Form I zugehörigen an, so berechnet sich aus den ε-Werten der Stufe 4 ein Prozentgehalt von 63 % Rot, was einer Halbwertstufe von 4,18 entsprechen würde. Nehmen wir diesen Wert zunächst als richtig an, so ergibt sich für Stufe 3 aus der theoretischen Umschlagskurve eines Indikators noch ein Gelbgehalt von etwa 5 %. Daß trotzdem die für Stufe 4 berechneten Werte innerhalb der üblichen Fehlergrenzen mit den gefundenen übereinstimmen, liegt daran, daß der geringe Gehalt an gelber Form in Stufe 3 etwa kompensiert wird durch einen größeren Prozentgehalt an roter Form II, der die Kurve um ein gewisses Stück nach oben verlegt, sodaß diese zufällig in die richtige Lage der reinen Grenzform I rückt. Auch aus der Tatsache, daß die Isobathme 3 gleich gut durch die beiden isosbestischen Punkte geht, kann man schließen, daß diese Kurve praktisch mit der der rein roten Form I gleichzusetzen ist. Die Halbwertstufe des zweiten Umschlages läßt sich nicht exakt bestimmen, da, bevor noch die rein rote Form II erreicht wird, sich das anomale, mit mit dem Umschlag nicht mehr zusammenhängende Verhalten der Indikatoren (besonders der nichtsubstituierten) im stärker saueren Gebiete bemerkbar macht. Aus diesem Grunde wurde auf die genaue Ermittlung der Halbwertstufe des zweiten Umschlages verzichtet.

Charakteristische optische Konstanten:

λ max. rot I = 501 mμ ; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ max. rot I = 0,253

λ max. rot II = 493 mμ ; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ max. rot II = ?

λ max. gelb = 375 mμ ; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ max. gelb = 0,193

$\lambda_{i\ 1}$ = 436 mμ ; $\varepsilon_{i\ 1} \cdot 10^{-5}$ = 0,080

$\lambda_{i\ 2}$ = 453 mμ ; $\varepsilon_{i\ 2} \cdot 10^{-5}$ = 0,133

p-Amidoazobenzol-m'-carbonsäure (Bild und Tab. 10).

Die bereits bei den dimethylierten Carbonsäuren beobachtete Erscheinung, daß die rote Form der m-Verbindung bedeutend farbschwächer als die der o- und p-Verbindung ist, zeigt sich bei diesem Indikator in verstärktem Maße. Von allen bisher untersuchten Azofarbstoffen zeigt diese Verbindung die geringste Farbtüchtigkeit der roten Grenzform Das Maximum der roten Form ist gegenüber dem oben besprochenen o-Derivat nach kürzeren Wellen verschoben. Das Maximum der Absorptionskurve der gelben Form liegt im U. V. und wurde nicht näher untersucht. Auffallend ist das starke Auftreten anomaler Isobathmen. Die Werte für Stufe 0,1 liegen um 50% höher als die der rein roten Grenzform in Stufe 1,04. Die Halbwertstufe wurde aus der Isobathme 2, die nach der indirekten Methode bestimmt werden mußte, ermittelt. Ihr Wert beträgt 2,82.

Charakteristische optische Konstanten:

λ max. rot = 490 mμ ; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ max. rot = 0,068

λ_i = 463 mμ ; $\varepsilon_i\ 10^{-5}$ = 0,056

p-Amidoazobenzol-p'-carbonsäure (Bild und Tab. 11).

Die Lage des Maximum der roten Form ist gegenüber dem m-Isomeren dieselbe geblieben. Die Farbtüchtigkeit beträgt jedoch das Dreifache von derjenigen der m-Verbindung. Das Maximum der gelben Form liegt auch hier im U. V. und wurde nicht weiter festgelegt. Dem Verlauf der

gelben Form im sichtbaren Gebiet nach zu urteilen, scheint diese farbtüchtiger zu sein als die gelben Formen vom o- und m-Derivat. Die in Stufe 4 gefundenen Werte stimmen gut mit den für einen Rotgehalt von 9% errechneten überein. Aus diesem Verhältnis der beiden Grenzformen in Stufe 4 folgt eine Halbwertstufe von 2,95.

Charakteristische optische Konstanten:

$$\lambda_{\text{max. rot}} = 492\ \text{m}\mu\ ;\quad \varepsilon \cdot 10^{-5}_{\text{max. rot}} = 0{,}188$$

$$\lambda_i = 455\ \text{m}\mu\ ;\quad \varepsilon_i \cdot 10^{-5} = 0{,}112$$

p-Amidoazobenzol-m'-sulfosäure (Bild und Tab. 12).

Gegenüber der von Dassler untersuchten p-Verbindung ist die Farbtüchtigkeit der gelben wie auch der roten Form geringer geworden. Das Maximum der rein roten Form liegt an derselben Stelle wie bei der p'-Sulfosäure. Bei der Berechnung der Halbwertstufe wurde dem aus der Stufe 3 errechneten Werte das Hauptgewicht beigelegt. Die Halbwertstufe wurde zu 2.95 gefunden und ist somit nicht wesentlich von der des p-Isomeren verschieden. Die Kurve für 1 n HCl liegt auch hier bedeutend höher als die rote Grenzkurve und verläuft erheblich außerhalb des isosbestischen Punktes.

Charakteristische optische Konstanten:

$$\lambda_{\text{max. rot}} = 492\ \text{m}\mu\ ;\quad \varepsilon \cdot 10^{-5}_{\text{max. rot}} = 0{,}080$$

$$\lambda_i = 463\ \text{m}\mu\ ;\quad \varepsilon_i \cdot 10^{-5} = 0{,}066$$

o-Propylrot (Bild und Tab. 13).

Um eine weitere experimentelle Stütze für die Theorie des zweiten Umschlages zu haben, wurde das o-Propylrot spektralphotometrisch untersucht. Zugleich sollte an diesem Beispiel die Frage entschieden werden, ob die farbverstärkende Wirkung, die die Aethylsubstitution in der Amidogruppe auf die gelbe Form ausübt, eine spezifische Eigenschaft der Aethylgruppe ist oder sich bei Substitution durch noch schwerere Alkylreste ebenfalls zeigt. Tab. 13 und Bild 13 zeigen die optischen Verhältnisse dieses Indikators. Der

zweite Umschlag tritt hier viel deutlicher in Erscheinung als beim o-Stammrot. Die Kurven im stärker saueren Gebiet sind erheblich farbschwächer, und ihr Maximum verschiebt sich um nicht weniger als 16 mμ nach dem Gebiet kürzerer Wellen. Die beiden Umschläge überdecken sich nur noch in einer kleinen Zone um Stufe 4 herum. Alle Zwischenkurven konnten wegen der erheblichen Schwerlöslichkeit des Indikators in Umschlagsgebiet nur nach der indirekten Methode ermittelt werden. Ohne einen größeren Fehler zu begehen, kann man die Werte der Stufe 4 als der rein roten Form I zugehörig betrachten. Für die Isobathme 5 ergibt sich dann ein Gehalt von 74% an roter Form I. Hieraus berechnet sich die Halbwertstufe des ersten Umschlages zu 5,46. Für Stufe 2 findet man einen Gehalt an rein roter Form II (Stufe 1.04) von 73%. Aus diesem Verhältnis der beiden roten Formen folgt als Halbwertstufe des zweiten Umschlages 2,45. Das Umschlagsintervall des o-Propylrots umfaßt mithin 7 Stufen.

Schon Dassler hatte die Vermutung ausgesprochen, daß die Erscheinung des doppelten Umschlages, wie sie sich beim o-Methylrot zeigte, eine Besonderheit der o'-Carbonsäuren sei, beruhend auf dem erörterten Ringschluss zwischen Carboxyl-Gruppe und Stickstoffatom. Die beiden hier behandelten Beispiele eines doppelten Umschlages beim o-Stammrot und beim o-Propylrot geben im Verein mit dem Verhalten des m-Methylrots dieser Erklärung einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Verglichen mit dem entsprechenden Aethylderivat, zeigt das o-Propylrot eine geringe Erhöhung der Extinktion der rein roten Form I. Die gelbe Grenzform ist, was ihre Farbtüchtigkeit anbelangt, etwa gleich der des Aethylderivates. Hiernach scheint die hohe Farbtüchtigkeit der gelben Grenzform keine spezifische Eigenschaft der Aethylgruppe zu sein, da, wie dieses Beispiel lehrt, auch die schwereren Alkylgruppen gegenüber der Methylgruppe eine Verstärkung der gelben Grenzform bewirken. Die Lage des gelben Maximums ist beim o-Propylrot etwas nach längeren Wellen ver-

schoben. Bemerkenswert sind bei diesem Indikator die scharf ausgeprägten Maxima der beiden Grenzformen, besonders das der gelben. Charakteristische optische Konstanten:

λ max. rot I = 535 mμ ; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ max. rot I = 0,513

λ max. rot II = 520 mμ ; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ max. rot II = 0,460

λ max. gelb = 463 mμ ; $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ max. gelb = 0,283

$\lambda_{i\ 1}$ = 476 mμ ; $\varepsilon_{i\ 1} \cdot 10^{-5}$ = 0,214

$\lambda_{i\ 2}$ = 513 mμ ; $\varepsilon_{i\ 2} \cdot 10^{-5}$ = 0,448

Die Bestimmung des oberen Grenzformengleichgewichtes.

Die Frage nach dem etwaigen Rotgehalt der unteren gelben Grenzform ist an Hand der im sichtbaren Gebiet gemessenen Grenzkurven leicht zu entscheiden. In den weitaus meisten Fällen geht die Extinktion der gelben Form auf einen minimalen Betrag herab, während bie Kurve der rein roten Form noch erhebliche Werte zeigt. Es kommt hiernach also ein nennenswerter Gehalt an roter Form für die gelbe Grenzform nicht mehr in Frage. Die ungespaltene Base bezw. das Anion des Ampholyten sind demnach praktisch nur in der azoiden Form vorhanden.

Für die Beurteilung der oberen Grenzformengleichgewichte musste der Verlauf der beiden Grenzkurven im U. V. verfolgt werden. Als Beispiel wurde der von Dassler am eingehendsten untersuchte Indikator Methylorange gewählt. Für den Fall, dass die rote Form frei ist von grösserer Beimengung gelber Form, muss auch im U. V. die Extinktion der roten Form einen minimalen Betrag erreichen, während die gelbe Form noch erheblich absorbiert. Bild und Tab. 14 zeigen die erhaltenen Versuchsergebnisse. Die rote Grenzkurve geht zwischen 380 und 390 mμ durch ein Minimum, um im ferneren U. V. wieder anzusteigen. Der kleinste bei 380 mμ gemessene Wert beträgt 0,006. An dieser Stelle ergibt sich durch Interpolation für die gelbe Grenzkurve

ein ε-Wert von 0,105. Hiernach kommt als etwaiger Gelbgehalt der roten Form ein Betrag von knapp 6% in Frage. Der Verlauf der roten Grenzkurve macht es jedoch wahrscheinlich, dass mit dem Wert für 380 m μ nicht der kleinste überhaupt existierende gefasst ist. Das Minimum scheint vielmehr bei ungefähr 387 m μ zu liegen. An dieser Stelle beträgt die Extinktion der rein roten Form nur etwa 3% von dem an dieser Stelle vorhandenen Absorptionswerte der gelben Form. Dem Zwitterion kommt also praktisch rein chinoide Konstitution zu.

5. Schlußfolgerungen.

Zwischen der chemischen Konstitution und den optischen Eigenschaften der hier untersuchten Azoindikatoren bestehen unverkennbare Gesetzmässigkeiten. Um zu einer besseren Uebersicht zu gelangen, wird das vorliegende Material in Tabellen angeordnet, die die charakteristischen optischen Daten der untersuchten Farbstoffe enthalten. Hierbei sind zum Teil auch Resultate von Dassler und Wülfken der Vollständigkeit halber mit zum Vergleich herangezogen worden. Tab. 1 bis 6 veranschaulichen zunächst den Einfluss, den die Stellung der Säuregruppe (Sulfogruppe oder Carboxylgruppe) — ob p-, m- oder o-ständig — auf die beiden Grenzformen ausübt. Die genaue Lage des Maximums ist stets aus den Kurven interpoliert worden, wenn nicht zufällig dem ganzen übrigen Verlauf der Kurve nach das Maximum selbst gemessen wurde.

1. Methylorange.

		p	m	o	
λ	Maximum gelb	472	466	435	$m\mu$
	Maximum rot	506	504	510	
ε	Maximum gelb	0,293	0,250	0,190	$\cdot 10^5$
	Maximum rot	0,510	0,386	0,260	
	$\lambda_i / \varepsilon_i$	472/0,290	469/0,248	467/0,150	

2. Aethylorange.

		p	m	o	
λ	Maximum gelb	470	470	462	$m\mu$
	Maximum rot	506	505	509	
ε	Maximum gelb	0,370	0,310	0,295	$\cdot 10^5$
	Maximum rot	0,205	0,108	0,105	
	$\lambda_i / \varepsilon_i$	510/0,200	516/0,103	509/0,104	

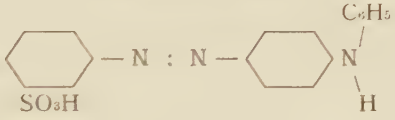
3. Methylrot.

		p	m	o	
λ	Maximum gelb	463	466	447	mμ
	Maximum rot	512	502	530	
ε	Maximum gelb	0,280	0,233	0,208	$\cdot 10^5$
	Maximum rot	0,540	0,390	0,533	
	$\lambda_i / \varepsilon_i$	465/0,270	467/0,233	465/0,170	

4. Aethylrot.

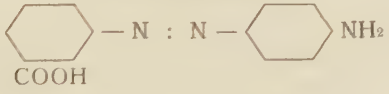
		p	m	o	
λ	Maximum gelb	475	472	449	mμ
	Maximum rot	509	505	522	
ε	Maximum gelb	0,357	0,306	0,285	$\cdot 10^5$
	Maximum rot	0,268	0,099	0,475	
	$\lambda_i / \varepsilon_i$	500/0,260	510/0,098	475/0,213	

5. Sulfosäuren:



		p	m	o	
λ	Maximum gelb	456	436	410	mμ
	Maximum rot	527	530	533	
ε	Maximum gelb	0,270	0,255	0,253	$\cdot 10^5$
	Maximum rot	0,680	0,644	0,580	
	$\lambda_i / \varepsilon_i$	468/0,250	461/0,224	463/0,202	

6. Carbonsäuren:



		p	m	o	
λ	Maximum gelb	—	—	375	mμ
	Maximum rot	492	490	501	
ε	Maximum gelb	—	—	0,193	$\cdot 10^5$
	Maximum rot	0,188	0,068	0,253	
	$\lambda_i / \varepsilon_i$	455/0,112	463/0,056	436/0,088	

Ganz allgemein zeigt sich, daß beim Übergang vom p-Derivat zur entsprechenden o-Verbindung das Absorptionsmaximum der gelben Form nach kürzeren Wellen verschoben wird. Auch beim Übergang vom p-zum m-Derivat ist wenigstens bei den Sulfosäuren meist ein solcher hypsochromatischer Effekt vorhanden, doch nicht in dem Maße wie beim Übergang vom m-zum o-Derivat, wo er, abgesehen vom Aethylorange, etwa 20-30 mμ beträgt.

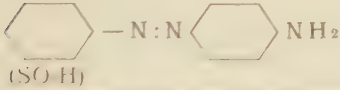
Gerade umgekehrtes Verhalten zeigt die rote Form hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen Farbtiefe und Stellung der Säuregruppe. Das Maximum der roten Form verschiebt sich beim Übergange von den beiden anderen Isomeren zur o-Verbindung nach längeren Wellen, also im Sinne einer Farbvertiefung. Besonders deutlich zeigen diese Erscheinung die Carbonsäuren, während die Verschiebung bei den Sulfosäuren bedeutend geringer, aber doch deutlich ist.

Infolge dieses Verhaltens rücken bei allen o-Derivaten die Maxima der beiden Grenzformen auseinander. Die o-Verbindungen zeigen also den gegensätzlichsten Farbumschlag.

Recht einfache und durchgehende Gesetzmäßigkeiten bestehen zwischen Konstitution und Farbtüchtigkeit. Beim Fortschreiten vom p-Derivat über die m- zur o-Verbindung nimmt die Farbtüchtigkeit der roten sowohl als auch der gelben Form regelmäßig ab. Eine Ausnahme von dieser Gesetzmäßigkeit macht nur die rote Form der Carbonsäurederivate. Bei diesen ist zwar auch die m-Verbindung farbschwächer als die p-Verbindung, aber dann erfolgt zum o-Derivat wieder ein Anstieg der Extinktion. Von allen untersuchten Carbonsäuren ist stets die m-Verbindung in Bezug auf die rote Form die farbschwächste. Die gelbe Form der Carbonsäuren verhält sich normal und fällt regelmäßig vom p- zum o-Derivat hin ab.

Tab. 7 gibt eine Übersicht über die Abhängigkeit der Halbwertstufen von der Konstitution der Indikatoren.

7. Halbwertstufen.

	p	m	o
Helianthin	3,40	3,40	3,47
Aethylorange	4,20	4,23	4,34
Monophenylorange	1,57	1,52	1,45
Methylrot	4,9?	3,28	4,92
Aethylrot	—	4,20	5,45
	2,95	2,89	4,18
	2,87	2,94	—

Wie diese Zusammenstellung deutlich erkennen läßt, ist die Halbwertstufe bei den Sulfosäuren in der Reihe p, m, o fast konstant. Beim Methylorange und Aethylorange ist eine (wenn auch geringe) Verstärkung der Basennatur eingetreten beim Übergang von der m-Verbindung zum o-Derivat. Diese bei den Sulfosäuren nur angedeutete Erscheinung zeigt sich in sehr ausgeprägtem Maße bei den Carbonsäuren. Hier ist ein beträchtlicher Sprung in der Basenstärke zwischen m-und o-Verbindung vorhanden. Leider läßt sich über die Konstanten der substituierten p-Carbonsäuren nichts Näheres aussagen, da sie eine optische Untersuchung durch ihre Schwerlöslichkeit unmöglich machen. Die aus Löslichkeitsbestimmungen ermittelte Konstante des p-Methylrots von 4.9 scheint darauf hinzudeuten, daß die p-Carbonsäuren ebenso starke Basen sind wie die o-Derivate, und das m-Derivat eben eine Ausnahme darstellt. Das Verhalten der nichtsubstituierten Carbonsäuren läßt dagegen schließen, daß p- und m-Derivat praktisch gleich starke Basen sind und die o-Verbindung eine Ausnahme darstellt. Da die o-Carbonsäuren auch noch in anderer Hinsicht ein besonderes Verhalten zeigen, (Verschiebung des Maximums, große Farbtüchtigkeit der roten Form) so dürfte die letzte Auffassung wahrscheinlicher sein.

In den Tab. 1—6 ist ausser den Maxima der beiden Grenzformen und deren Farbstärke auch die Lage des iso-

sbestischen Punktes angegeben. Seiner Lage nach ist er bestimmt durch zwei Koordinaten, λ angegeben in m μ und die Höhe des ε-Wertes. Wie aus den Tabellen ersichtlich, ist die Lage des isosbestischen Punktes für einen Indikator charakteristisch. Wenn auch innerhalb der isomeren Reihen die Unterschiede in Bezug auf die Lage in m μ oft nicht beträchtlich sind, so zeigen sich doch deutliche Abweichungen der Höhe der Extinktion an diesem Punkt. Um eine Aethylverbindung von einem Methylderivat, eine monoalkylierte Verbindung von einer dialkylierten zu unterscheiden, genügt allein die Bestimmung der Lage des isosbestischen Punktes in Bezug auf die Wellenlänge. Hier sei kurz eine Methode der Auffindung des isosbestischen Punktes gegeben, bei der man den Verlauf der beiden Grenzkurven nicht zu kennen braucht. Nachdem man die Vergleichsfelder des Spektralphotometers auf gleiche Helligkeit gebracht hat (Mittelstellung) schaltet man in den Strahlengang Lösungen der beiden Grenzformen derselben Konzentration in zwei gleichen Absorptionsröhren angemessener Länge ein. Im allgemeinen werden dann die Felder verschieden hell erscheinen. Verändert man jetzt die Wellenlänge durch Drehen an der Wellenlängentrommel, so werden bei einem bestimmten λ-Wert die Felder gleich hell werden. Diese so gefundene Wellenlänge gibt die Lage des isosbestischen Punktes an. Sie lässt sich im allgemeinen auf 1-2 m μ genau ermitteln. Die Bestimmung fällt umso genauer aus, mit je grösserem Winkel sich die beiden Kurven schneiden. Für den Fall, dass die spektrale Lage des Punktes (λ_i in mμ) zur Charakterisierung schon ausreicht, kann man eine beliebige, wenn nur beiderseits gleiche, Konzentration der Grenzformen ansetzen, da diese Lage des isosbestischen Punktes unabhängig von der verwandten Indikatorkonzentration ist. Will man auch die am isosbestischen Punkt vorhandene Höhe der Extinktion bestimmen, so hat man, wenn die beiden Felder gleich hell geworden sind, nur eine Röhre gegen eine wassergefüllte Vergleichsröhre auszutauschen und ε auf die gewöhnliche Art zu ermitteln.

Tabellen.[1]

1. p-Aethylrot.

Art der Lösung	405	436	471	492	502	510	527	535	546	579
n/10 H Cl	—	0,041	0,168	0,240	0,263	0,267	0,250	0,232	0,181	0,018
1 n H Cl	—	0,041	0,181	0,259	0,277	0,285	0,276	0,263	0,206	—
n/100 Na OH	0,150	0,240	0,355	0,311	0,249	—	0,113	0,072	0,030	0,007

2. m-Aethylrot.

Art der Lösung	405	436	471	492	502	510	527	535	546	579
n/10 H Cl	—	0,021	0,065	0,090	0,098	0,097	0,087	0,079	0,059	—
1 n H Cl	—	—	—	—	0,106	0,1035	0,094	0,085	—	—
Citr. Stufe 3	—	0,031	0,079	0,097	0,101	0,098	0,085	0,076	0,0567	—
Berechn. für 94,5% Rot	—	0,033	0,078	0,097	0,100	0,097	0,084	0,076	—	—
n/100 Na OH	0,165	0,240	0,305	0,210	0,140	0,099	0,375	0,020	—	—

3. m-Methylrot.

Art der Lösung	405	436	471	492	502	510	527	535	546	579
n/10 H Cl	0,016	0,060	0,266	0,370	0,390	0,381	0,343	0,319	0,226	0,012
n 100 H Cl	0,026	0,069	0,264	0,349	0,364	0,356	0,326	0,298	0,214	0,012
n/100 Na OH	0,185	0,212	0,232	0,146	0,086	0,057	0,019	—	—	—
1 n H Cl	—	—	—	0,384	0,402	0,396	—	—	—	—
Citr. Stufe 3	0,068	0,111	0,245	0,295	0,289	0,277	0,240	0,218	0,160	—
Ber. für 67% Rot	0,072	0,111	0,254	0,296	0,289	0,273	0,235	—	—	—

[1]) Die oberste Zahlenreihe einer Tabelle gibt die Wellenlänge in $m\mu$ an. Die darunter stehenden Zahlen sind die Extinktionswerte der m/100000 Lösung ($\varepsilon \cdot 10^{-5}$).

4. m-Methylorange.

Art der Lösung	405	436	471	492	502	510	527	535	546	560
n/10 H Cl	0,013	0,065	0,258	0,350	0,386	0,376	0,336	0,304	0,203	0,069
n/100 Na OH	0,169	0,223	0,247	0,158	0,111	0,081	0,0306	—	—	—
Citr. Stufe 3	0,061	0,110	0,255	0,303	0,312	0,294	0,258	—	—	—
Berechn. für 73% Rot	0,056	0,106	0,255	0,298	0,311	0,296	0,254	—	—	—

5. Metanilgelb.

Art der Lösung	405	436	471	492	502	527	535	546	579	587	615
n/100 Na OH	0,241	0,255	0,199	0,112	0,075	0,025	0,013	—	—	—	—
1 n H Cl	0,020	0,057	0,310	0,478	0,535	0,642	0,638	0,560	0,263	0,172	0,028
n/10 H Cl	0,080	0,107	0,268	0,386	0,426	0,481	0,470	0,417	—	0,125	0,020
Berechn. für 74% Rot	0,077	0,109	0,281	0,383	0,415	0,482	0,463	—	—	0,128	0,021
n/100 H Cl	0,182	0,200	0,229	0,206	0,192	0,185	0,120	0,110	0,050	0,033	—
Berechn. für 26% Rot	0,184	0,203	0,228	0,207	0,195	0,185	0,175	—	0,068	0,044	—

6. Monophenylamido-azobenzol-o'-sulfosäure.

Art der Lösung	405	436	463	471	492	502	510	527	535	546	554	583	59
1 n H Cl	—	0,057	0,200	0,245	0,399	0,481	0,517	0,574	0,578	0,533	0,494	0,261	0,1
n/100 Na OH	0,252	0,244	0,207	0,172	0,090	0,054	0,037	0,015	—	—	—		
n/10 H Cl	—	0,155	0,201	0,218	0,308	—	0,370	0,410	0,406	0,380	—		
Berechn. für 72% Rot	—	0,109	0,202	0,224	0,312	—	0,382	0,417	—	0,385	—		

7. m-Aethylorange.

Art der Lösung	405	436	471	492	502	510	527	535	546	579
n/10 H Cl	—	0,022	0,073	0,102	0,107	0,1075	0,093	0,084	0,059	—
1 n H Cl	—	—	—	0,110	0,119	0,119	0,105	—	—	—
n/100 Na OH	0,147	0,236	0,310	0,252	0,182	0,135	0,058	0,0327	0,0155	—
Citr. Stufe 4	0,050	0,093	0,158	0,153	0,133	0,117	0,081	0,067	0,0475	—
Berechn. für 66% Rot	—	0,095	0,154	0,153	0,132	0,117	0,081	0,066	0,044	—

8. o-Aethylorange.

Art der Lösung	405	436	471	492	502	510	527	535	546	579
1/10 H Cl	0,006	0,021	0,070	0,094	0,103	0,103	0,090	0,079	0,062	0,007
n/100 Na OH	0,179	0,263	0,283	0,194	0,133	0,102	0,0405	0,023	0,011	—
1 n H Cl	—	—	—	0,095	0,104	—	—	—	—	—
Citr. Stufe 4	0,052	0,084	0,132	0,126	0,113	0,102	0,077	0,066	0,0505	—
Berechn. für 72% Rot	0,054	0,089	0,130	0,122	0,111	0,103	0,077	0,063	0,048	—

9. p-Amidoazobenzol-o'-carbonsäure.

Art der Lösung	405	436	471	492	502	510	527	535	546	498
n 100 Na OH	0,142	0,081	0,0255	0,007	—	—	—	—	—	—
n/10 H Cl	0,018	0,064	0,234	0,304	0,300	0,287	0,214	0,151	0,086	—
1 n H Cl	—	—	0,256	0,336	0,334	0,316	0,240	0,179	0,098	—
Citr. Stufe 3	0,063	0,078	0,195	0,244	0,252	0,240	0,203	0,162	0,103	—
n/100 H Cl	0,0405	0,077	0,212	0,268	0,275	0,260	0,206	0,154	0,086	—
Citr. Stufe 4	0,094	0,0808	0,132	0,159	0,163	0,151	0,130	0,104	0,063	0,161
Berechn. für 63% Rot	0,093	0,079	0,1325	0,156	0,160	0,151	0,128	0,103	0,064	—

Nachtrag zu Tabelle 9.
Extinktionskoeffizienten der gelben Form im U. V.

Lösung	405	380	366	350	334	313	303	280
n/100 Na OH	0,141	0,1911	0,1880	0,1509	0,0892	0,0475	0,0405	0,043

10. p-Amidoazobenzol-m'-carbonsäure.

Art der Lösung	405	436	463	471	492	502	510	527	535
n 10 H Cl	0,008	0,025	0,057	0,061	0,0664	0,0605	0,0536	0,023	0,010
1 n H Cl	—	—	—	0,086	0,098	0,089	0,078	0,038	—
n 100 Na OH	0,155	0,1065	0,055	0,040	0,011	—	—	—	—
n/100 H Cl	0,026	0,034	0,0568	0,0585	0,0584	0,0558	0,046	0,021	—
Ber. für 88% Rot	0,026	0,035	0,0568	0,0585	0,0598	—	0,0475	0,0202	—

11. p-Amidoazobenzol-p'-carbonsäure.

Art der Lösung	405	436	463	471	492	502	510	527	535	546
n/10 H Cl	—	0,053	0,141	0,158	0,188	0,177	0,159	0,098	—	0,016
n/100 Na OH	0,205	0,150	0,095	0,074	0,030	0,0155	0,009	0,002	—	—
Citr. Stufe 4	0,186	0,138	0,099	0,082	0,044	0,032	—	—	—	—
Ber. für 9% Rot	—	0,141	0,099	0,082	0,044	0,030	—	—	—	—

12. p-Amidoazobenzol-m'-sulfosäure.

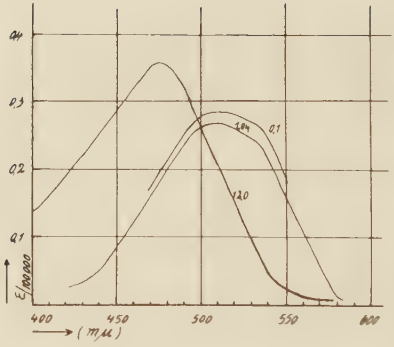
Art der Lösung	405	436	471	492	502	510	527	535
n/10 H Cl	0,012	0,028	0,073	0,0795	0,725	0,063	0,028	0,014
1 n H Cl	—	0,034	0,092	0,099	0,090	0,080	—	—
n/100 Na OH	0,184	0,127	0,0525	0,0215	—	—	—	—
Citr. Stufe 4	0,158	0,113	0,054	0,026	—	—	—	—
Ber. für 10% Rot	0,167	0,117	0,0545	0,0273	—	—	—	—
Citr. Stufe 3	0,103	0,081	0,066	0,052	0,040	0,0305	—	—
Ber. für 48% Rot	0,106	0,0795	0,063	0,050	—	—	—	—

13. o-Propylrot.

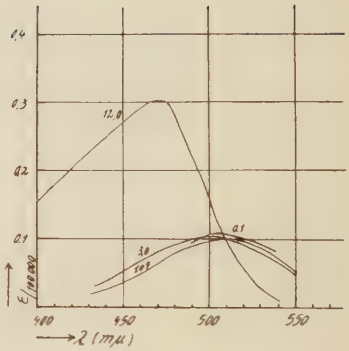
Art der Lösung	405	436	463	471	492	502	510	518	527	535	546
n 10 H Cl	—	0,040	0,175	0,215	0,339	0,402	0,435	0,459	0,444	0,419	0,383
n 100 H Cl	—	0,039	0,168	0,210	0,336	0,398	0,434	0,461	0,460	0,445	0,410
Ber. für 73% Rot II	—	—	0,162	—	0,336	0,398	0,433	—	0,459	0,444	0,413
Citr. Stufe 4	—	—	0,126	—	0,327	0,386	0,429	—	0,500	0,513	0,470
Citr. Stufe 5	—	0,098	0,168	0,190	0,280	0,306	0,342	—	0,370	0,360	0,335
Ber. für 74% Rot I	—	—	0,167	—	0,281	0,311	0,335	—	0,376	0,382	—
n 100 Na OH	0,181	0,231	0,283	0,243	0,150	0,097	0,068	—	0,023	0,012	—

14. Absorptionskoeffizienten der beiden Grenzformen von Methylorange im U. V.

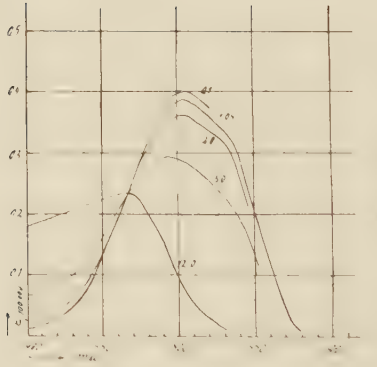
Art der Lösung	405	380	366	350	334	313	303	280
n/10 H Cl (rein rot)	0,0138	0,006	0,0101	—	0,0603	0,0725	0,0671	0,0765
n/100 Na OH (rein gelb)	0,164	—	0,059	0,0398	0,0274	0,0470	0,0561	0,0985



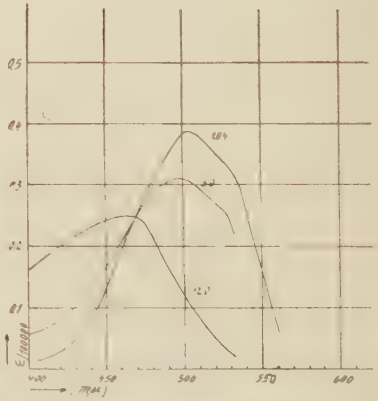
1. p-Aethylrot



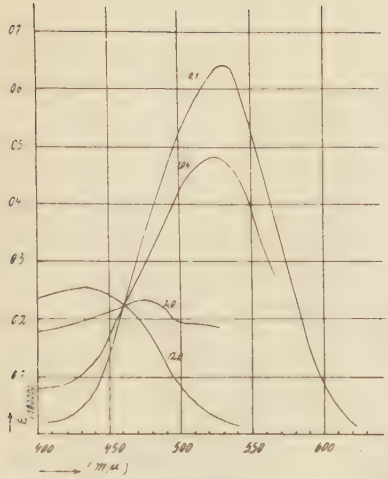
2. m-Aethylrot



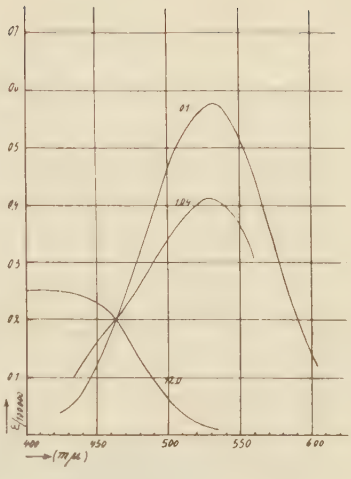
3. m-Methylrot



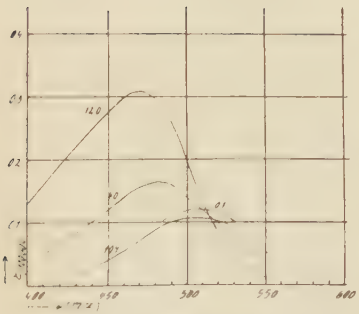
4. m-Methylorange



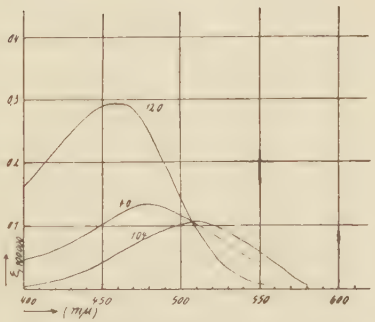
5. Metanilgelb



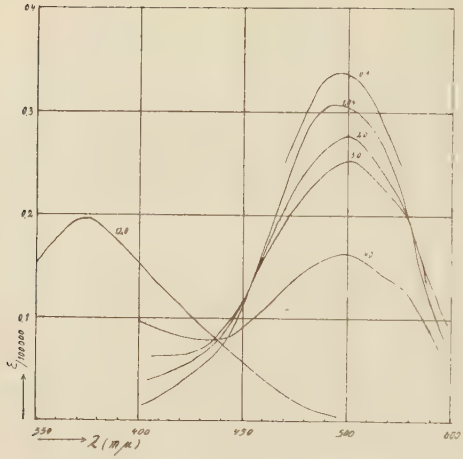
6. Monophenyl-amidoazobenzol- o'-sulfosäure (Orthanilgelb)



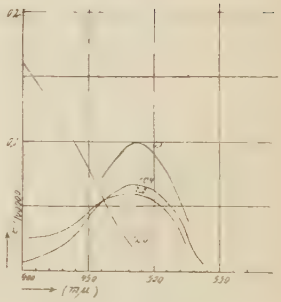
7. m-Aethylorange



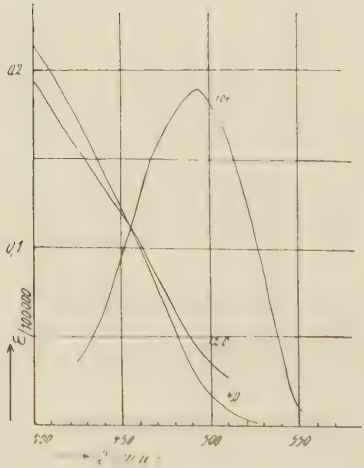
8. o-Aethylorange



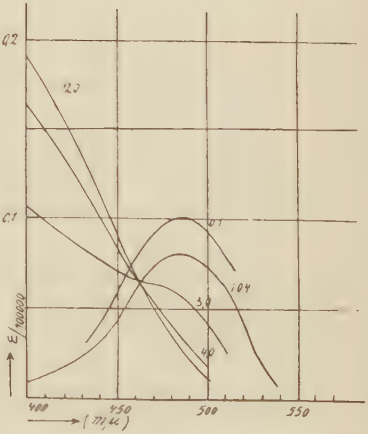
9. p-Amido-azobenzol-o′-carbonsäure



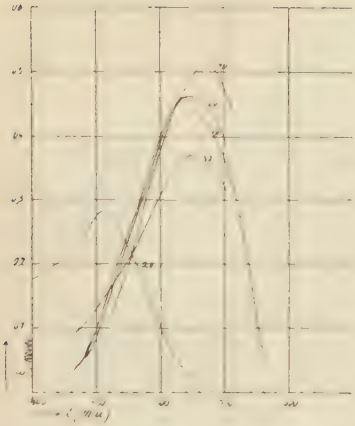
10. p-Amido-azobenzol-m′-carbonsäure



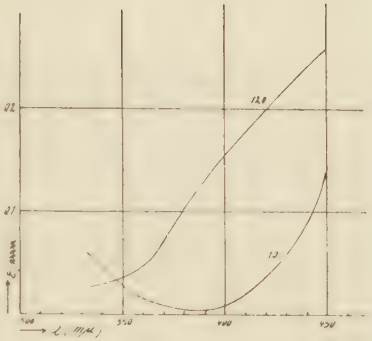
11. p-Amido-azobenzol-p′-carbonsäure



12. p-Amido-azobenzol-m′-sulfosäure



13. o-Propylrot



14. Absorption der beiden Grenzformen von Methylorange im Ultraviolett

6. Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

1. Es wurden die optischen Konstanten einer Reihe neuer Azoindikatoren mit Hilfe spektralphotometrischer Messungen festgelegt.

2. Die Theorie des doppelten Umschlages wurde an zwei weiteren Beispielen geprüft und bestätigt gefunden.

3. Durch Absorptionsmessungen im U. V. wurde festgestellt, dass die rote Grenzform der Azoindikatoren praktisch frei ist von einer Beimischung gelber Formen, dem Zwitterion mithin rein chinoide Konstitution zukommt.

4. Für den Zusammenhang der Indikatoreigenschaften mit der Konstitution wurden verschiedene Anhaltspunkte gewonnen.

Vorliegende Arbeit ist auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Thiel von Sommersemester 1924 bis einschliesslich Sommersemester 1926 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt worden. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Thiel, bin ich für sein stetes Interesse und seine jederzeit freundlich gewährte Unterstützung jeglicher Art zu grösstem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 20. 4. 1901 wurde ich, Otto Peter, als Sohn des Postassistenten J. Peter zu Marburg a. d. Lahn geboren. Nach Besuch der dortigen Volksschule trat ich Ostern 1911 in die Oberrealschule ein, die ich Ostern 1920 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Seit Sommersemester 1920 besuchte ich ununterbrochen die hiesige Universität. In den ersten Semestern studierte ich Physik, Chemie, Mathematik und Mineralogie, wandte mich aber bald ausschliesslich dem Studium der Chemie zu. Im Juli 1922 bestand ich das erste und im März 1924 das zweite Verbandsexamen. Im Juli 1924 legte ich die Ergänzungsprüfung in physikalischer Chemie ab. Seit Sommersemester 1924 war ich mit vorliegender Arbeit beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren: Geh. Rat Prof. Dr. v. Auwers, Prof. Dr. Fraenkel, Prof. Dr. Richarz, Prof. Dr. Schaefer, Prof. Dr. Strecker, Prof. Dr. Thiel und Prof. Dr. Weigel.

Ihnen allen bin ich zu grossem Danke verpflichtet.

*
Gedruckt
Bernhard Rindt
Kirchhain
*